

7.96

First Hit

X



Generate Collection

Print

L5: Entry 41 of 88

File: DWPI

Aug 22, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1995-325559

DERWENT-WEEK: 199542

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of acrylic! polymer - by supplying compsn. contg. acrylic! monomer and polymerisation initiators to extruder, heating to heat-polymerise and irradiating with UV rays to photopolymerise

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SEKISUI CHEM IND CO LTD

SEKI

PRIORITY-DATA: 1994JP-0017388 (February 14, 1994)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ JP 07224102 A

August 22, 1995

006

C08F002/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 07224102A

February 14, 1994

1994JP-0017388

INT-CL (IPC): C08 F 2/02; C08 F 2/50; C08 F 20/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07224102A

BASIC-ABSTRACT:

The prodn. of an acrylic polymer comprises: (A) supplying a polymerisable compsn. contg. (a) an acrylic monomer, (b) a thermo-polymerisation initiator and (c) a photopolymerisation initiator to an extruder; (B) heating the compsn. to at least the decomposition temp. of (b) to heat-polymerise (a), until conversion of (a) reaches 50-99%; and (C) irradiating the heat-polymerised prod. with ultraviolet rays to photopolymerise.

ADVANTAGE - An acrylic polymer contg. extremely small amts. of residual monomers and having a narrow mol. wt. distribution and a high mol. wt. is produced at high conversion and opt. continuously.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TE RMS: PRODUCE POLYACRYLIC POLYMER SUPPLY COMPOSITION CONTAIN POLYACRYLIC MONOMER POLYMERISE INITIATE EXTRUDE HEAT HEAT POLYMERISE IRRADIATE ULTRAVIOLET RAY PHOTOPOLYMERISE

h e b b g e e f c e

e ge

DERWENT-CLASS: A14

CPI-CODES: A02-A03; A02-A09; A04-F01; A10-B02; A10-B06;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 017 ; G0260*R G0022 D01 D12 D10 D51 D53 ; H0000 ; H0011*R ; L9999 L2506*R ; K9869 K9847 K9790 ; K9723 ; P0088 Polymer Index [1.2] 017 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35 ; R00642 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D84 F41 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; R00653 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D86 F41 ; R01126 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; R00817 G0475 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D83 F12 ; G0022*R D01 D51 D53 ; H0000 ; H0022 H0011 ; H0033 H0011 ; L9999 L2506*R ; K9869 K9847 K9790 ; K9392 ; K9723 ; P0088 ; P0099 ; P0102 ; P0113 Polymer Index [1.3] 017 ; G0373 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41 G0419 G0384 D11 D91 D92 ; G0022*R D01 D51 D53 ; H0000 ; H0022 H0011 ; H0033 H0011 ; L9999 L2506*R ; K9392 ; K9723 ; K9869 K9847 K9790 ; P0088 Polymer Index [1.4] 017 ; ND03 ; N9999 N5970*R ; N9999 N6177*R ; K9392 ; B9999 B5107*R B4977 B4740 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; B9999 B3725 B3690 ; K9449 Polymer Index [1.5] 017 ; C999 C000*R ; C999 C293 Polymer Index [1.6] 017 ; C999 C077 C000 ; C999 C293 Polymer Index [1.7] 017 ; A999 A486*R Polymer Index [1.8] 017 ; D00 ; A999 A237 Polymer Index [2.1] 017 ; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D63 D85 F41 ; H0000 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; K9392 ; K9723 ; K9869 K9847 K9790 ; P0088 ; P0113 Polymer Index [2.2] 017 ; ND03 ; N9999 N5970*R ; N9999 N6177*R ; K9392 ; B9999 B5107*R B4977 B4740 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; B9999 B3725 B3690 ; K9449 Polymer Index [2.3] 017 ; R00426 D01 D11 D10 D50 D88 F12 F13 ; C999 C088*R C000 ; C999 C293 Polymer Index [2.4] 017 ; R06279 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D89 F24 ; C999 C077 C000 ; C999 C293

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-144540

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-224102

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 F	2/02	M A R		
	2/50	M D P		
	20/10	M L Y		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-17388	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成6年(1994)2月14日	(72) 発明者	福岡 孝政 京都府宇治市大久保町久保13-1-512
		(72) 発明者	岡部 優志 京都市南区吉祥院八反田町8

(54) 【発明の名称】 アクリル系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 残存アクリル系単量体が極めて微量、且つ、高分子量のアクリル系重合体の製造方法

【構成】 アクリル系単量体、熱重合開始剤及び光重合開始剤からなる重合性組成物を、押出機に供給し、熱重合開始剤の分解温度以上に加熱し、アクリル系単量体の転化率が50～99%となるように熱重合させ、更に、紫外線を照射し、光重合させ、アクリル系重合体を得ることを特徴とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】アクリル系単量体、熱重合開始剤及び光重合開始剤からなる重合性組成物を、押出機に供給し、熱重合開始剤の分解温度以上に加熱し、アクリル系単量体の転化率が50～99%となるように熱重合させ、更に、紫外線を照射し、光重合させ、アクリル系重合体を得ることを特徴とするアクリル系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系重合体を製造する際、塊状重合によると、重合反応の進行に伴い、反応系の粘度が急上昇し、機械的攪拌が不可能となるため、アクリル系重合体の製造に特有の大量の重合発熱を適切に除去できず、反応の制御が困難となる。従って、アクリル系重合体の製造には一般に、有機溶媒や水を媒体とする溶液重合、懸濁重合、乳化重合が用いられる。

【0003】しかし、有機溶媒や水を用いるため、アクリル系重合体を得るためには、有機溶媒、水を除去する必要がある。又、有機溶媒を用いる場合には、健康上問題があった。

【0004】一方、特公昭37-6744号公報には、水や有機溶媒を用いず、メチルメタクリレートを主体とする重合性物質、ラジカル重合開始剤等を、押出機に連続的に供給し、一定温度に維持された帯域を通し、重合体を連続的に排出するメチルメタクリレート重合体及び共重合体の製造方法が開示されている。

【0005】しかし、かかる方法では、重合性物質の反応速度に限界があるため、重合性物質の転化率は低いものであった。

【0006】そこで、押出機流量を極めて小さくすること、押出機を極端に長くすること、ラジカル重合開始剤の添加量を増加させること、反応温度を高くすることによって、重合反応の完結を図る方法が考えられるが、押出機流量を極めて小さくするには、限界があり又生産性の低下を招き、押出機を極端に長くすることは、押出機の機構上不可能であり、ラジカル重合開始剤の添加量の増加及び反応温度を高くすることは、重合反応においてフリーカジカルの濃度が増加するため、得られる重合体の分子量が低下するといった問題があった。又、特公昭2-54448号公報には、アクリル酸アルキルエステル系モノマーを主成分とする重合用原料を、押出し機内に供給、一定条件下塊状重合させる、アクリル酸アルキルエステル系モノマーの重合方法が開示されている。しかし、かかる重合方法では、得られる重合体の分布幅が、広いといった問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、分布幅の狭

2

い、高分子量のアクリル系重合体を高転化率で得ることができる、アクリル系重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明で用いられる重合性組成物は、アクリル系単量体、熱重合開始剤及び光重合開始剤からなる。

【0009】本発明で用いられるアクリル系単量体とは、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド及びこれらの混合物をいい、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレート；N-メチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド等のN-置換(メタ)アクリルアミド等が挙げられ、アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリロニトリルが好ましい。

【0010】アクリル系単量体には、必要に応じて、物性を損なわない範囲で、アクリル系単量体と共重合可能な一種あるいは複数のビニル化合物、合成樹脂、連鎖移動剤、安定剤、架橋剤、可塑剤、粘着付与剤；ガラス繊維、マイカ、タルク等の無機充填剤が添加されてもよく、これらの添加量は、アクリル系単量体100重量部に対して、30重量部以下が好ましい。

【0011】尚、上記ビニル化合物として、例えば、スチレン；メチルスチレン、 α -メチルスチレン、エチルスチレン、ジメチルスチレン、ブチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン誘導体；無水マレイン酸；N-ビニルピロリドン；酢酸ビニル等が挙げられ、スチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドンが好ましい。

【0012】上記熱重合開始剤は、一般にアクリル系単量体の熱重合反応に用いられるものであれば特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、2,4ジクロロベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、o-メチルベンゾイルパーオキサイド、ビス-3,5-トリメチルヘキサノールパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；ジキシルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルパーオキシ-ヘキサノ-tert-ブチルキミ

3

ルパーオキシaid、ジ-tert-ブチルパーオキシaid、1, 3-ビス-(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン等のジアルキルパーオキシaid; 1, 1-ジ-tert-ブチルパーオキシクロヘキサン等のパーオキシケタール、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル; ジイソプロピルパーオキシジカゴネート等のパーカーゴネート等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレニトリル)、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2, 2'-アゾビスシクロヘキシルニトリル等のアゾニトリル化合物等が挙げられ、この中でも、用いられるアクリル系単量体に可溶であり、1時間の半減期温度が60~150℃のものが好ましく、例えば、ベンゾイルパーオキシaid、2, 2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2, 2'-アゾビスシクロヘキシルニトリル等が挙げられる。

【0013】1時間の半減期温度が高いと、重合反応速度が低下し押出機内でのアクリル系単量体の転化率が低下し、又、低いと、重合反応速度が速くなりすぎ、反応の制御が困難となるためである。なお、1時間の半減期温度とは、ベンゼン又はトルエンに溶解した物質の半減期が1時間を示す温度をいい、例えば、重合禁止剤の一種であるジフェニル-1-ヒクリルヒドラジル(DP PH)を用いて、その消失速度を紫外線吸収スペクトルにより測定することで行うことができる。

【0014】熱重合開始剤の添加量は、多いと、フリーラジカルが増加しすぎ、得られるアクリル系重合体の分子量が低下し、又、少ないと、重合反応の初期に使い尽くされ、アクリル系単量体の転化率が低下するので、アクリル系単量体100重量部に対して、0.005~1重量部が好ましく、0.02~0.5重量部がより好ましい。なお、熱重合開始剤は、単独で用いられても、併用されてもよい。

【0015】上記光重合開始剤は、一般にアクリル系単量体の光重合に用いられるもので、且つ、押出機中の熱履歴に耐えるものであれば、特に限定されず、例えば、4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル(2-ヒドロキシ-2-アロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン系光重合開始剤; ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系光重合開始剤; ベンジルジメチルケタール等のケタール系光重合開始剤; その他、ハロゲン化ケトン、アルホスフィノキソド、アシルホスフォナート等が挙げられ、4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル(2-ヒドロキシ-2-アロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールが好ましい。

4

【0016】光重合開始剤の添加量は、多いと、得られるアクリル系重合体中に、未反応の光重合開始剤やフリーラジカルが残存する可能性があり、得られるアクリル系重合体の劣化を招き、又、少ないと、紫外線の積算照射量が多く必要になるので、アクリル系単量体100重量部に対して、0.001~2重量部が好ましく、0.01~1重量部が特に好ましい。

【0017】本発明では、まず、重合性組成物を押出機に供給し、熱重合開始剤の分解温度以上に加熱し、アクリル系単量体を重合させる。

【0018】本発明で用いられる押出機は、特に限定されず、1軸押出機、2軸押出機その他、3本以上のスクリュウを有する多軸スクリュウ押出機等が用いられ、1軸押出機としては、例えば、フルフライト型スクリュウを有するもののほか、不連続フライト型スクリュウ、ピンバレル、ミキシングヘッド等を有するものが挙げられ、2軸押出機としては、例えば、噛み合い型同方向回転型、噛み合い異方向回転型、非噛み合い異方向回転型等が挙げられ、これらのうちで、部分的にニーディングディスクエレメントを有する噛み合い(セルフワイピング)同方向回転型2軸スクリュウ押出機が好適に用いられる。

【0019】重合性組成物をスクリュウ押出機に供給する方法は、特に限定されず、例えば、アクリル系単量体、熱重合開始剤、光重合開始剤等を、攪拌槽等を用いて、予め混合したものを、一の供給口より供給してもよく、又、これらの別々を予め混合したものの、或いは各々単独のものを別の供給口より供給してもよい。

【0020】重合性組成物を供給する際、重合反応の酸堿阻害を防止し、更には、オリゴマー等の副生成物の生成を防止するために、重合性組成物は、窒素置換等により溶存する酸堿を十分除去したものであることが好ましく、溶存酸堿濃度を、1ppm以下となるように除去するのが好ましく、0.5ppm以下が更に好ましい。

【0021】スクリュウ押出機のパレル温度は、熱重合開始剤の分解温度以上であれば良いが、押出機の前段部では、アクリル系単量体が沸騰、気化しない範囲内で、熱重合開始剤の分解温度以上に加熱し、中央部では、反応の暴走を防止しつつ重合反応を進行させる様に、後段部では、スクリュウ・ポンピングが安定する完全充填状態となるように、アクリル系単量体及び熱重合開始剤の種類、平均滞留時間を考慮しつつ、設定するのが好ましい。

【0022】なお、平均滞留時間の測定方法として、例えば、適当なトレーサーを供給口より少量注入し、押出機の吐出口における滞留時間分布を測定し、平均滞留時間を得ることができる。具体的には、トレーサーに有機染料を用い、吐出する物質中の染料濃度の経時変化を吸光分析等により定量し、分布関数を求め平均滞留時間を得ることができる。

【0023】所望の平均滞留時間は、モノマーの供給速度やバレル温度等の操作条件の他、スクリュウ押出機のパレル径及び長さ、スクリュウの形状及び回転数、スクリュウ押出機出口部におけるブレーカー、ダイヘッド、ダイ金型等の形状等により、設定することができる。

【0024】アクリル系単量体は転化率50～99%となるように熱重合させるのであるが、かかる制御は、熱重合開始剤の添加量、バレル温度、平均滞留時間等を適宜調節することにより達成される。

【0025】本発明における転化率は、以下の式で表される。

転化率 = $100 - 100 \times \text{未反応のアクリル系単量体} / \text{供給したアクリル系単量体}$

【0026】アクリル系単量体の熱重合による転化率は、低いと、熱重合生成物内部に、酸素が溶け込み、光重合反応を阻害することとなり、又、高くしようとすると、重合温度を上げるか、押出機を長くする必要があり、重合温度を上げると、得られるアクリル系重合体の分子量が低下し、押出機を長くするのは、押出機の機構上不可能であるので、50～99%に限定され、70～99%が好ましい。

【0027】スクリュウ押出機より吐出される生成物は、押出機出口部に設けられたダイ金型により、所望の形状としてもよく、シート状、フィルム状、ロッド状、ストランド状とする他、他の基材と多層押出しを行い又は他の基材に塗布、含浸させ、積層体としてもよいが、最終製品の形状に合わせた形状とすることは、得られたアクリル系重合体を試形する工程を省くことができ、好適である。

【0028】本発明では、熱重合の後、更に、紫外線を照射し、光重合させ、アクリル系重合体を得る工程である。

【0029】紫外線を照射する方法は、特に限定されず、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、ブラックライトを用いて照射する方法等が挙げられ、超高圧水銀ランプは、光重合開始剤の活性波長領域の光を効率よく発光し、架橋の原因となる短波長成分や原料の加熱蒸発の原因となる長波長成分が少ないので、好適に用いられ、ランプに循環水のジャケットを設けた水冷式超高圧水銀ランプが特に好適に用いられる。

【0030】紫外線を照射する際、熱重合反応で得られた生成物を一定量得た後、まとめて紫外線を照射してもよいが、押出機から得られた生成物を、一定形状を保持しつつ取りながら、連続的に紫外線を照射することとは、生産効率が向上し、好適である。

【0031】紫外線の照射強度は、多いと、開始ラジカル濃度が増し、得られるアクリル系重合体の分子量が低下し、又、少ないと、光重合反応の反応効率が低下するので、0.1～100mW/cm²が好ましく、1～4

0mW/cm²が特に好ましい。

【0032】紫外線の照射時間は、長いと、紫外線による重合体の断裂が生じ、又、短いと、アクリル系単量体の転化率が低下するので、10秒～10分が好ましく、20秒～4分が特に好ましい。

【0033】従って、紫外線の照射は、0.1～100mW/cm²で、10秒～10分照射するのが好ましく、1～40mW/cm²で20秒～4分照射するのが特に好ましい。

【0034】

【作用】本発明では、アクリル系重合体の製造を、押出機内での熱重合反応及び光重合反応の二段階で行っている。即ち、制御が容易、且つ、処理能率の高い押出機内で、アクリル系単量体の転化率の低下を伴わない範囲内でアクリル系単量体の一部を重合させる。次に熱重合反応により得られた生成物中の未反応のアクリル系単量体を、光重合させているので、一般に光重合で問題となる、酸素阻害やアクリル系単量体の重合反応特有の重合熱の除去の問題が生じない。

【0035】

【実施例】

(実施例1～3、比較例1) セルフワイピング型の2条スクリュウエレメントとニーディングディスクエレメントからなる直径39mm、L/D=4.2のスクリュウを備えた噛み合い型同方向回転2軸スクリュウ押出機(株)プラスチック工学研究所社製 商品名BT-40)の先端に、幅17cm、厚さ2mmのシート状の吐出口を持つコートバレーグーディを取り付けた。

【0036】スクリュウ押出機のパレルの前段部(第1～3バレル区間)、中段部(第4～6バレル区間)、後段部(第7バレル区間及びダイ部分)を、表1に示す温度に設定し、スクリュウ回転数を、表1に示す回転数に設定した。

【0037】100リットルのタンクに、表1に示した所定量のメタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸(AA)、2、2'-アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN)、2、2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ADMV)、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを供給し、原料溶液とした。

【0038】次に、原料溶液の温度を、25℃未満に保持しつつ、原料溶液に流量毎分4リットルの窒素ガス(純度99.9%)を吹き込み、溶存酸素計(セントラル化学(株)社製 商品名UC-12-SOL型)を用いて、アクリル系単量体中の溶存酸素量を測定し、溶存酸素濃度が0.1ppmとなったところで、窒素置換を停止した。

【0039】次に、窒素置換された原料溶液を、ケミカルギアポンプ(株)イワキ社製GX-12SZKC-04N1)を用いて、表1に示した所定量で、上記スク

リュウ押出機に連続的に供給し、塊状重合を開始した。

【0040】塊状重合反応が、定常状態となったところで、スクリュウ押出機から吐出される生成物を、一部採取してサンプル(a)とするとともに、幅17cm、長さ10cm、厚さ2mmの中間生成物を、内面が一辺40cmの反射板からなる立方体である紫外線照射装置に入れ、 $8\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で、2分間、紫外線を照射し、サンプル(b)を得た。なお、紫外線の照射強度は、照度計(東京工学(株)社製 商品名UVR-36)を用いて行った。

【0041】得られたサンプル(a)から、熱重合によるアクリル系単量体の転化率、重量平均分子量(Mw)及び分布幅(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))を、サンプル(b)から、アクリル系単量体の転化率、重量平均分子量及び分布幅を以下の方法で測定し、その結果を表2に示した。

【0042】(転化率)アクリル系単量体の転化率を、便宜上、以下の式から得た。
転化率(%) = $100 \times \text{アクリル系重合体量} / \text{サンプル量}$

なお、アクリル系重合体量は、ガスクロマトグラフィー(島津製作所社製 商品名LC9A)を用いて測定した。又、カラムとしては、島津製作所社製 商品名PEG20Mを用い、カラム温度を140℃とした。

【0043】(重量平均分子量、分布幅)液体クロマトグラフィー(島津製作所社製 商品名LC9A)、ディテクター(島津製作所社製 商品名RYD6A)からなるゲルパークロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量を得、これらの値から、分布幅を得た。尚、昭和電光社製の商品名805、商品名804、商品名801のカラムを、2、1、1本順次直列につなげたものをカラムとして用い、溶媒として、テトラヒドロフラン(THF)を用い、その流量を $1\text{cc}/\text{min}$ 、温度を45℃とした。

【0044】(比較例2)実施例1で用いられたと同様のコートハンガーダイが取り付けられたスクリュウ押出機を用いた。

【0045】スクリュウ押出機のパレルの前段部(第1～3パレル区間)、中段部(第4～6パレル区間)、後段部(第7パレル区間及びダイ部分)を、表1に示す温度に設定し、スクリュウ回転数を、表1に示す回転数に設定した。

【0046】100リットルのタンクに、表1に示した所定量のメタクリル酸メチル(MMA)、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を供給し、原料溶液とした。

【0047】次に、原料溶液の温度を、25℃未満に保持しつつ、原料溶液に流量毎分4リットルの窒素ガス(純度99.9%)を吹き込み、溶存酸素計(セントラル化学(株)社製 商品名UC-12-SOL型)を用いて、アクリル系単量体中の溶存酸素量を測定し、溶存酸素濃度が0.1ppmとなったところで、窒素置換を停止した。

【0048】次に、窒素置換された原料溶液を、ケミカルギアポンプ(株)イワキ社製GX-12SZKC-04N1)を用いて、表1に示した所定量で、上記スクリュウ押出機に連続的に供給し、塊状重合を開始した。

【0049】塊状重合反応が、定常状態となったところで、スクリュウ押出機から吐出される生成物を、一部採取してサンプル(a)とした。

【0050】得られたサンプル(a)から、熱重合によるアクリル系単量体の転化率、重量平均分子量(Mw)及び分布幅(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))を、実施例1と同様の方法で測定し、その結果を表2に示した。

【0051】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
原料					
MMA	100	100	—	100	100
BA	—	—	95	—	—
AA	—	—	5	—	—
AlBN	0.05	0.05	—	0.05	0.1
ADMVN	—	—	0.03	—	—
液	0.03	0.03	—	0.03	—
1-トリブチルホウ素	—	—	0.1	—	—
溶解速度 (g/min)	90	45	45	135	20
回転数 (rpm)	80	40	80	120	30
押出温度					
前段 (°C)	80	80	110	80	80
中段 (°C)	140	140	140	140	150
後段 (°C)	170	170	120	170	200

【0052】

* * 【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
サンプル (a)					
転化率 (%)	67.9	88.2	84.0	43.5	97.0
Mw ($\times 10^3$)	284	211	502	310	151
Mw/Mn	2.4	2.5	2.8	2.4	7.3
サンプル (b)					
転化率 (%)	99.2	99.9	99.4	70.6	—
Mw ($\times 10^3$)	494	420	589	484	—
Mw/Mn	4.0	3.6	3.1	4.4	—

【0053】

【発明の効果】本発明であるアクリル系重合体の製造方法は、上記の通りであり、本発明によれば、残存モノマ※

※一が極めて微量で、且つ、分布幅の狭い高分子量のアクリル系重合体を、高転化率で容易に、しかも、必要に応じて連続的に製造することができる。